

DERWENT-ACC-NO: 1994-343682

DERWENT-WEEK: 199443

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: New lithium-transition metal oxide -
useful as active material for lithium battery electrode

INVENTOR: BONNEAU, M; PASTOR, H ; YAZAMI, R

PATENT-ASSIGNEE: CENT NAT RECH SCI [CNRS] , EUROTUNGSTENE
POUDRES [EURON]

PRIORITY-DATA: 1993FR-0004807 (April 23, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
FR 2704216 A1	021	C01D 015/02	October 28, 1994	N/A
WO 9425398 A1	029	C01G 051/00	November 10, 1994	F

DESIGNATED-STATES: CA FI JP KR US AT BE CH DE DK ES FR GB GR
IE IT LU MC NL PT
SE

CITED-DOCUMENTS: GB 2087858; US 4567031 ; WO 9111032 ; WO
9218425

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
FR 2704216A1	April 23, 1993	N/A	1993FR-0004807
WO 9425398A1	April 22, 1994	N/A	1994WO-FR00460

INT-CL (IPC): C01D015/02, C01G045/02 , C01G051/04 ,
C01G053/04 ,
H01M004/48 , H01M004/50 , H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2704216A

BASIC-ABSTRACT:

A cpd. of formula $\text{Li}_y(\text{M}_1-x\text{M}'_x)\text{nO}_n\text{x}$ (I) having a specific surface of more than 1.5 (pref. 1.5-50) sq.m./g., is new. M, M' = same or different transition metals, pref. Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo and/or Re n = 1 or 2
x = greater than 0 and max. 1 y = greater than 0 and max. 1 z = 1.8 to 2.2.
Prepn. of the above cpd. involves drying and calcining a mixt. of precursors selected from salts of metals M and M', the precursor mixt. is prepd. in liq. medium. Also claimed are (i) an electrode including the above cpd. as active material; and (ii) a lithium battery contg. the above electrode as anode or cathode.

ADVANTAGE - The cpd., esp. used as an anode for a lithium battery, allows increase in specific surface and thus power density of the battery and has a less oxidising potential so electrolyte degradation is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/7

TITLE-TERMS: NEW LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE USEFUL ACTIVE MATERIAL LITHIUM BATTERY ELECTRODE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B8;

EPI-CODES: X16-A02A; X16-B01F1; X16-E01C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-156432

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-269689

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 704 216

(21) N° d'enregistrement national : 93 04807

(51) Int Cl⁵ : C 01 D 15/02 , H 01 M 4/48 , 10/40 , C 01 G 51/04 ,
53/04 , 45/02

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.04.93.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR et
EUROTUNGSTENE POUDRES (Société Anonyme) —
FR.

(72) Inventeur(s) : Yazami Rachid, Pastor Henri et
Bonneau Maxime.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.10.94 Bulletin 94/43.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Sueur & l'Helgoualch.

(54) Matériaux d'électrode pour batteries rechargeables au lithium et leur procédé de synthèse.

(57) L'invention a pour objet des composés oxydes de li-
thium et de métaux de transition et leur préparation.

Les composés répondent à la formule $\text{Li}_n(\text{M}_x\text{M}'_y)_n\text{O}_n$ dans laquelle n est 1 ou 2, et sont caractérisés en
ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis
parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$,
 $1,8 \leq x+y \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une sur-
face spécifique supérieure à 1,5 m²/g.

Un composé $\text{Li}_n(\text{M}_x\text{M}'_y)_n\text{O}_n$ est préparé par un procédé
dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis
parmi les sels des métaux M et M', on le sèche et on le cal-
cine, caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de pré-
curseurs en milieu liquide.

Application: matériau d'électrode pour les batteries re-
chargeables au lithium.

FR 2 704 216 - A1



La présente invention a pour objet des composés oxydes de lithium et de métaux de transition, leur préparation et leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes pour des batteries.

5 On connaît les piles et batteries au lithium. Les batteries dites "Lithium-ion" fonctionnent selon le principe dit du "Rocking-chair" suivant lequel le lithium est transféré à l'intérieur de la cellule électrochimique entre deux électrodes constituées par des composés d'insertion de
10 lithium, à bas potentiel électrique pour le pôle négatif, à haut potentiel électrique pour le pôle positif. Elles comprennent des électrodes actives constituées par des matériaux très variés. L'électrode positive doit être constituée par un matériau qui présente un potentiel redox élevé et une
15 haute capacité spécifique ou volumique, et qui permet une bonne réversibilité de la réaction d'électrode au cours de cycles de charge (oxydation) et de décharge (réduction). En outre, il est souhaitable que ledit matériau ne soit pas toxique et que son coût soit faible.

20 Les composés du type LiMO_2 dans lesquels M représente Co, Ni et/ou Mn présentent un bon compromis des critères ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer les phase LiCoO_2 [R.J. Gummow, et al, Mat. Res. Bull. 27 (1992), 327 ; H. Sekai, et al, EP-89115940.2 ; K. Mizushima, et al, Mat.
25 Res. Bull. 15 (1980), 783 et Solid State Ionics 3-4 (1981) 171 ; US-A-4302518 ; US-A-4357215 ; M.G.S.R. Thomas, et al, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 132 ; J.J. Auborn, et al, Proc. Symp. Lithium Batteries, (1986) p. 256]. On peut également citer LiNiO_2 qui a un plus faible pouvoir oxydant
30 comparé au composé de cobalt, ce qui permettrait une meilleure stabilité de l'électrolyte [J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87].

La méthode classique de préparation des composés LiMO_2 consiste en un traitement thermique entre 700 et 900°C d'un
35 mélange de carbonates [Mizushima précité ; A. Mendiboure, et al, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1382], d'oxydes ou d'hydroxydes de cobalt et de lithium [A. Lecerf, et al, EP-89110158 et EP0345707] ou d'acétates de cobalt et de lithium

[J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87]. Ces méthodes basées sur la réactivité en phase solide de mélanges de poudres nécessitent des traitements thermiques de longue durée même à haute température, afin d'assurer une
 5 homogénéisation chimique et une bonne cristallinité du produit final LiMO_2 . La voie "carbonate" par exemple nécessite une calcination sous air à 900°C . On a alors tenté une méthode de calcination à plus basse température, mais les performances du LiCoO_2 obtenu se sont alors révélées moins
 10 bonnes que celles du composé obtenu à 900°C [J.R. Dahn, et al, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2207]. La voie "oxydes" comprend une calcination à 700°C ; les performances des produits obtenus sont analogues à celles des composés classiques [A. Lecerf, précité]. La voie "acétates" a permis
 15 d'abaisser la température de calcination à 300°C [P. Barboux, et al, J. Solid State Ionics, 94 (1991) 158].

Le traitement thermique mis en oeuvre dans les procédés de l'art antérieur favorise néanmoins la croissance cristalline des poudres dont la granulométrie est généralement de
 20 quelques microns et la surface spécifique, mesurée par la méthode BET, est de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau apte à être utilisé comme matériau pour l'élaboration de l'électrode positive et/ou de l'électrode négative d'une
 25 batterie ou d'une pile au lithium présentant des performances améliorées par rapport aux matériaux de l'art antérieur et pouvant être obtenu à un coût moindre.

A cet effet, la présente invention a pour objet des composés qui sont des oxydes de lithium et de métal de transition, un procédé pour l'obtention de tels composés, ainsi
 30 que l'utilisation de ces composés pour l'élaboration d'une électrode positive ou d'une électrode négative dans une batterie ou une pile au lithium.

Un composé selon l'invention, qui répond à la formule
 35 $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, est caractérisé en ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une —————

surface spécifique supérieure à 1,5 m²/g.

Un composé dans lequel M et/ou M' est choisi parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re est particulièrement préféré.

5 De préférence, la surface spécifique des composés de la présente invention, déterminée par la méthode de BET, est comprise entre 1,5 et 50 m²/g.

Dans la suite du texte, les composés de l'invention pour lesquels n = 1 seront désignés par LiMO₂ et les compo-
10 sés pour lesquels n = 2 par spinelles.

Le procédé de préparation des composés Li_{ny}(M_{1-x}M'_x)_nO_{nz} de la présente invention est un procédé dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis parmi les sels des métaux M et M' concernés, on le sèche et on le calcine. Il
15 est caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de précurseurs en milieu liquide.

Parmi les sels utilisables comme précurseurs, on peut citer les carbonates, les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcooates et les al-
20 coxydes.

La préparation du mélange de précurseurs en milieu liquide comprend une étape au cours de laquelle les précurseurs sont mis en solution et/ou en suspension dans un solvant approprié. Ensuite le mélange est extrait du milieu li-
25 quide, séché et calciné. De préférence, le solvant est choisi parmi l'eau et les alcools en C₁ à C₄.

Dans un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide et séché par atomisation (spray-drying). Ce procédé
30 consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote porté à une température suffisante pour évaporer le solvant. L'on obtient ainsi des cristaux secs qui sont ensuite soumis à une calcination qui permet d'obtenir un composé selon l'invention.

35 Dans un autre mode de réalisation, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide par co-atomisation/calcination. Ce procédé consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote

porté à la température de calcination. Le séchage et la calcination sont simultanés. On obtient ainsi directement un composé selon la présente invention.

En outre, dans un troisième mode de réalisation, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide par cryo-
5 dessiccation. Ce procédé consiste à porter le milieu à une température inférieure à sa température de congélation, puis à mettre le milieu congelé sous vide. Le mélange de précurseurs séchés, obtenu par sublimation du solvant, est ensuite
10 calciné.

Lorsque les précurseurs introduits dans le milieu liquide réagissent entre eux de manière à former un coprécipité, le coprécipité peut être extrait du milieu liquide par filtration. Le précipité obtenu peut ensuite être séché et
15 calciné par un procédé conventionnel.

Lorsque l'introduction des précurseurs dans le milieu liquide n'aboutit pas à la formation d'un précipité, il est possible d'introduire un agent de précipitation dans ledit milieu liquide. Le coprécipité ainsi obtenu est extrait par
20 filtration, puis lavé afin d'éliminer le cation provenant de l'agent de précipitation. Ensuite le précipité lavé obtenu peut être séché et calciné par les procédés conventionnels. Il peut également être remis en suspension dans l'eau et traité par les procédé de séchage et/ou de calcination men-
25 tionnés ci-dessus. C'est-à-dire la suspension peut être soumise à une atomisation (spray-drying) suivie d'une calcination, à une cryo-dessiccation suivie d'une calcination ou encore à une atomisation/calcination.

La calcination selon les méthodes conventionnelles du
30 mélange de précurseurs séché est effectuée sous atmosphère oxydante.

L'utilisation lors de la mise en oeuvre du procédé de la présente invention, de mélanges de précurseurs obtenus en milieu liquide permet d'effectuer la calcination à une tem-
35 pérature plus faible et/ou pendant une durée plus courte que dans les procédés de l'art antérieur. On choisit les paramètres de la calcination de manière à obtenir une surface spécifique comprise entre 1,5 et 50 m²/g.

Les composés de la présente invention sont utiles pour l'élaboration d'électrodes pour les batteries au lithium. L'utilisation des composés de la présente invention pour l'élaboration d'électrodes positives est particulièrement
5 intéressante. En effet, les dits composés permettent d'augmenter la surface spécifique de l'électrode, et par conséquent la densité de puissance de la batterie comprenant ladite électrode, ce qui constitue un avantage recherché pour cette application.

10 En outre, il est souhaitable d'abaisser le potentiel de l'électrode positive afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte lors de la charge. Ainsi, une électrode positive de LiCoO_2 présente un potentiel élevé, ce qui nécessite l'utilisation d'un électrolyte très stable. Une électrode consti-
15 tuée par le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, M étant Ni ou Mn par exemple, préparé selon le procédé de la présente invention, présente un potentiel moins oxydant, ce qui permet de limiter la dégradation de l'électrolyte.

La présente invention est expliquée plus en détail à
20 l'aide des exemples de réalisation ci-dessous, donnés à titre illustratif, mais non limitatif.

Les exemples 1 à 6 concernent la préparation de composés oxydes.

EXEMPLE 1

25 Préparation de Li_yCoO_2

On a préparé une solution aqueuse contenant 176,2 g/l de lithine ($\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$) sous agitation à 100°C . A cette solution, on a ajouté 0,8 l d'une solution aqueuse de CoCl_2 à 125,5 g/l en maintenant le pH à une valeur inférieure à 4
30 par addition d'acide chlorhydrique, le pH final étant 3,7. Le mélange obtenu a ensuite été chauffé à 100°C . Parallèlement, on a dissous 426,8 g de carbonate de sodium dans 1 litre d'eau et on a mélangé progressivement les deux solutions. Après agitation pendant 2 heures à 100°C , on a
35 filtré, puis on a remis en suspension dans 2 l d'eau. L'opération de remise en suspension - filtration a été renouvelée trois fois.

Différents échantillons du précipité obtenu ont ensuite été calcinés dans un four à moufle, avec balayage d'air. Le gâteau du précipité a été traité en lit statique dans une nacelle équipée ou non d'un couvercle. La montée en température pour atteindre le palier était soit lente (environ 2 heures), soit rapide (environ 30 min).

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de LiCoO_2 , en conformité avec la fiche ASTM 16-0427.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m^2/g)	taille de grains (μm)
LC1	550	0,5	lente	non		
LC2	550	1	lente	oui		$\approx 0,3$
LC3	550	2,3	lente	non	14,61	$\approx 0,1$
LC4	650	2	rapide	non	2,99	$\approx 0,3$

EXEMPLE 2

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ et $\text{Li}_y\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 1, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution du chlorure de cobalt en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 .

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

5

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LCN1	550	2	lente	oui	19,01	≈ 0,1
LCN2	650	2	rapide	oui	2,56	≈ 0,3
LCN3	550	2	lente	oui	17,53	≈ 0,2
LCN7	650	2	rapide	oui	1,66	≈ 0,5

EXEMPLE 3

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 1, en remplaçant le chlorure de cobalt par du chlorure de manganèse.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1, à une température de 650°C.

Le composé obtenu, observé au microscope électronique à balayage, présente l'aspect de plaquettes, et son diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$.

La taille des grains du composé obtenu est d'environ 0,3 μm et sa surface spécifique B.E.T. est de 7,85 m²/g.

EXEMPLE 4

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 3, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution de chlorure de manganèse en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

La calcination du précipité obtenu est effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et

leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 et de $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m^2/g)	Taille de grains (μm)
LMN1	650	2	rapide	oui	36	$\approx 0,1$
LMN2	750	2,3	rapide	oui	20	$\approx 0,3$

L'examen des caractéristiques des différents composés obtenus après calcination montre les faibles tailles de grains (inférieure à $1 \mu\text{m}$) et confirme la grande surface spécifique (supérieure à $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux caractéristiques des composés de l'art antérieur.

EXEMPLE 5

Préparation de LiCoO_2 par co-atomisation

On a dissous de la lithine ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans une solution d'acétate de cobalt, en présence d'acide acétique de manière à maintenir le pH à une valeur inférieure à 4. Les proportions relatives des sels sont telles que le rapport atomique Li/Co soit égal à 1.

L'atomisation de cette solution donne des sels co-cristallisés qui se présentent sous forme de granulés sphériques d'environ $30 \mu\text{m}$ de diamètre. Des échantillons de ces sels ont été calcinés dans des conditions différentes.

Les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 .

D'autres caractéristiques de ces composés sont données dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LC5	580	3,10	lente	oui	10,49	≈ 0,3
LC6	550	1,30	lente	non	2,48	

EXEMPLE 6Préparation de LiCoO₂ par co-atomisation

5 On a mis en suspension dans une solution de lithine (LiOH-H₂O) un gâteau humide d'hydroxyde de cobalt par malaxage. Les proportions relatives des hydroxydes étaient telles que le rapport atomique Li/Co soit égal à 1. La concentration en matière solide a été ajustée de manière à
10 obtenir la fluidité nécessaire à une bonne atomisation.

L'atomisation de cette suspension a donné des granulés sphériques de 15 à 50 μm. Les granulés contiennent 5,47% de Li et 48% de Co. Des échantillons de ces granulés ont été calcinés dans différentes conditions.

15 Les composés obtenus ont une structure lamellaire confirmée par microscopie électronique à balayage, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO₂.

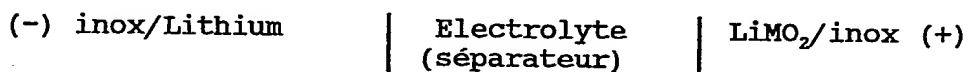
D'autres caractéristiques de ces composés sont données
20 dans le tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LC7	560	2,15	lente	oui	35,52	≈ 0,1
LC8	550	2	lente	non	13,72	

Les exemples 7 à 9 ci-dessous se rapportent à des tests électrochimiques.

Des cellules électrochimiques de type bouton (CR 2430) ayant un diamètre extérieur de 24 mm et une épaisseur de 3 mm ont été élaborées. Le pôle négatif est constitué par un disque en lithium métallique de 20 mm de diamètre découpé dans une feuille de 200 μm d'épaisseur (commercialisée par la société Lithco). Le séparateur est un disque découpé dans une feuille de polypropylène micro-poreux, fournie sous la marque Celgard 2400 par la société Sanyo. L'électrolyte est obtenu par dissolution d'un sel de lithium, LiBF_4 , dans un mélange comprenant du carbonate de propylène, du carbonate d'éthylène et du diméthoxyéthane. L'électrode positive est une électrode composite. Elle consiste en une pastille de 8 mm de diamètre, obtenue par pressage sous 2 tonnes/ cm^2 d'un mélange de Li_yMO_2 , de noir d'acétylène qui améliore la conductance de l'électrode, et de poly (oxyde d'éthylène) qui sert de liant. La masse totale de la pastille séchée est de l'ordre de 30 à 50 mg, ce qui correspond à une capacité théorique de la batterie de 4 à 7 mAh. Des disques en acier inoxydable sont utilisés comme amenées de courant de telle sorte que la chaîne électrochimique corresponde au schéma suivant :



Les tests charges/décharges ont été effectués sous régime galvanostatique, le potentiel étant limité à 4,2 V lors de la charge et à 3,2 V lors de la décharge. L'intensité de courant était choisie de telle sorte que la capacité théorique totale soit atteinte en 10 h (régime C/10). Le calcul de cette capacité est basé sur l'hypothèse d'un échange de 0,5 Li par unité MO_2 au cours des cycles, ce qui correspond à une composition comprise entre LiMO_2 et $\text{Li}_{0,5}\text{MO}_2$.

Des tests de polarisation ont aussi été effectués pour vérifier le comportement de la cellule électrochimique lorsqu'elle est soumise à un courant électrique d'intensité constante pendant quelques minutes. Les tests de polarisation ont été effectués à des intensités de courant de différentes valeurs qui correspondent aux régimes de décharge en

C/n suivants (C représentant la capacité de la batterie et n la durée pour obtenir une décharge complète) : C/1000, C/500, C/100, C/50, C/10, 1C et 2C, ce qui signifie une durée de décharge allant de 1000 h à 1/2 h.

5

EXEMPLE 7

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC8

Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC8 de l'exemple 6. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 1 présente l'allure générale des 6 premiers cycles, la figure 2 est une présentation agrandie du deuxième cycle. L'on constate que la charge s'est effectuée en 9,5 h et la décharge en 9 h, durées proches de la durée théorique de 10 h.

Le rendement faradique du cycle est par conséquent $9/9,5 \times 100$, soit de l'ordre de 95%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la décharge représente 90% de la valeur théorique, ce qui correspond à une variation Δx de la teneur x dans Li_xCoO_2 de 0,45 (entre 1 et 0,55 au lieu de 1 et 0,5 théorique).

Les valeurs moyennes des tensions de charge et de décharge (e) sont respectivement d'environ 3,95 et 3,90 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de $95 \times 3,9/3,95$, soit 93,8%.

La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x \cdot F \cdot e / 3,6M$ est de 480 Wh/kg pour LiCoO_2 . ($F=96500$ C ; M = masse molaire de LiCoO_2).

La figure 3 représente les courbes de polarisation à la charge et à la décharge obtenues avec le composé LC8, les tests étant effectués sur une batterie préalablement chargée. La densité de puissance P est calculée selon la formule

$$P = \frac{e \times Q}{n}$$

dans laquelle e représente le potentiel de décharge, Q représente la capacité massique théorique de LiCoO_2 (≈ 134 mAh/gramme), et n représente le régime de décharge (C/n). La densité de puissance maximale est obtenue à partir du

dernier point de la courbe de décharge, pour lequel $n=1$ et $e=3,8$ V :

$$P = \frac{3,8 \times 134}{1} = 509 \text{ W/kg}$$

EXEMPLE 8

5 Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC4

Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC4. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

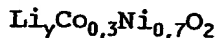
10 La figure 4 représente le quatrième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont effectuées chacune en 9 h.

Des performances analogues à celles de la cellule de l'exemple 7 sont réalisées.

15

EXEMPLE 9

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant



20 Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 5 représente le deuxième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont respectivement effectuées en 8 h et 7,4 h.

25 Le rendement faradique du cycle est par conséquent $7,4/8 \times 100$, soit de l'ordre de 92,5%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la décharge représente 74% de la valeur théorique.

30 Les valeurs moyennes des tensions de charge et de décharge (e) sont respectivement d'environ 3,81 V et 3,48 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de $92,5 \times 3,48 / 3,81$, soit 84,7%.

La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x.F.e/3,6M$ est de 357 Wh/kg.

35 L'on constate ainsi que la substitution de 70% de cobalt par du nickel, même si elle réduit légèrement la tension de fonctionnement de la batterie, ce qui lui assure

une meilleure durabilité, n'affecte pas d'une manière très significative le rendement faradique et le rendement énergétique, et la densité d'énergie.

EXEMPLE COMPARATIF

5 Deux piles ont été élaborées de la même manière que précédemment, en utilisant comme matériau d'électrode positive un oxyde mixte obtenu par calcination de précurseurs mélangés sous forme de poudres à l'état sec, les poudres étant respectivement des carbonates (produit A) et des
10 oxydes (produit B). Les régimes de charge/décharge ont été fixés à C/10.

Les figures 6 et 7 représentent les 6 premiers cycles obtenus respectivement avec le produit A et le produit B. La durée totale des cycles (charge + décharge) est inférieure à
15 10 h avec de très fortes pentes à la fin de chaque opération. La capacité échangée représente environ 50% de celle obtenue avec des électrodes positives constituées par des composés oxydes de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1. Composé répondant à la formule $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, caractérisé en ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une surface spécifique supérieure à $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface spécifique est comprise entre $1,5$ et $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M et M' sont choisis parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re.
4. Procédé de préparation d'un composé $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ selon la revendication 1, dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis parmi les sels des métaux M et M', on le sèche et on le calcine, caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de précurseurs en milieu liquide.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les sels sont choisis parmi les carbonates, les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcoolates et les alcoxydes.
- 20 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on met les précurseurs en solution et/ou en suspension dans un solvant approprié.
- 25 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide et on le sèche par atomisation (spray-drying), et en ce que l'on soumet les cristaux secs obtenus à une calcination.
8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par co-atomisation/calcination.
- 30 9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par cryo-dessiccation et en ce que l'on soumet le produit sec obtenu à une calcination.
- 35 10. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les précurseurs introduits dans le milieu liquide réagissent entre eux de manière à former un coprécipité,

l'on extrait le coprécipité obtenu du milieu liquide par filtration, puis on le sèche et on le calcine.

11. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent de précipitation au mélange de précur-
5 seurs dans le milieu liquide, on extrait le coprécipité du milieu liquide par filtration, on le lave, puis on le sèche et on le calcine.

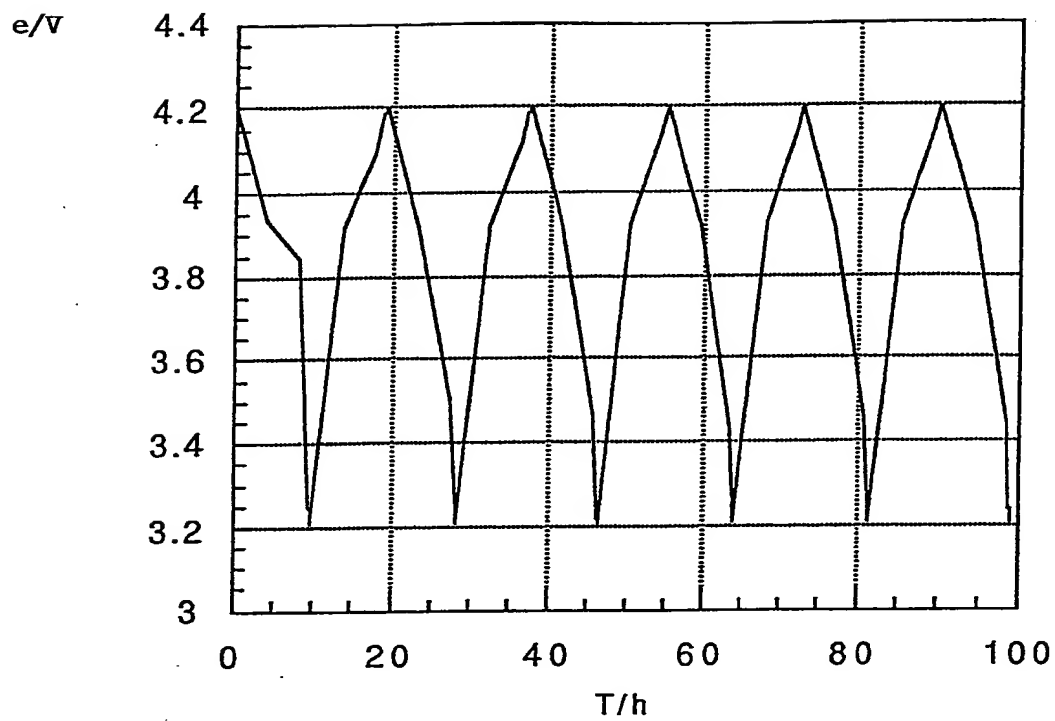
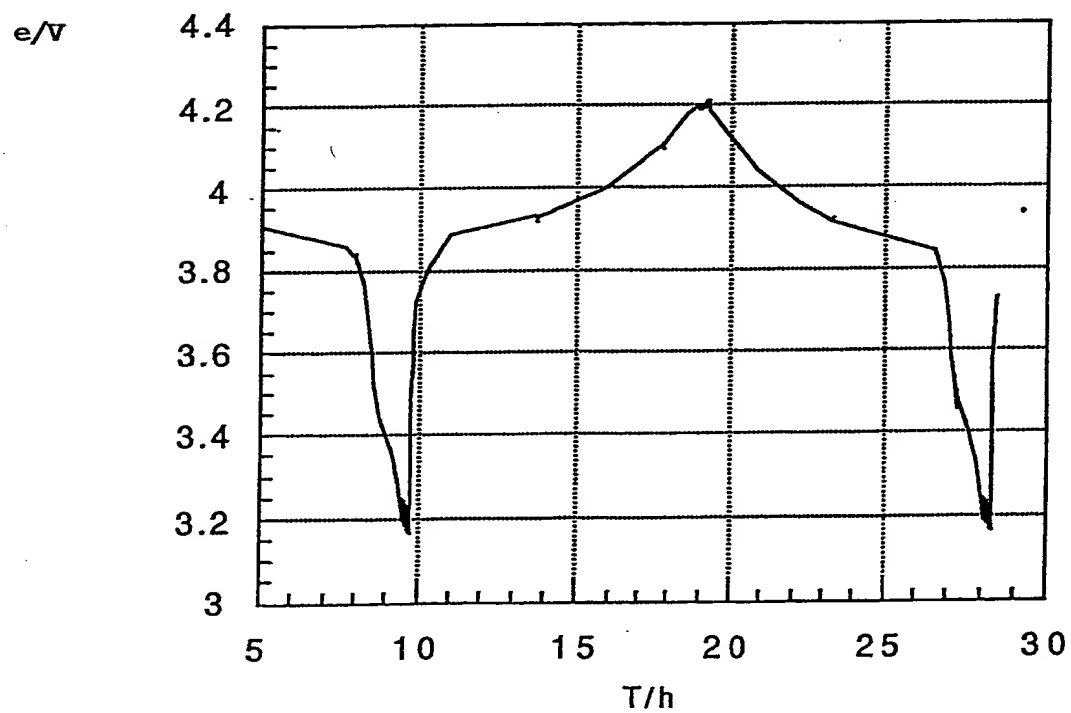
12. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la calcination est effectuée sous atmosphère oxydante.

10 13. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les alcools en C₁ à C₄.

14. Electrode comprenant un composé selon la revendication 1 comme matière active.

15 15. Batterie au lithium comprenant comme électrode positive, une électrode selon la revendication 14.

16. Batterie au lithium comprenant comme électrode négative, une électrode selon la revendication 14.

FIGURE 1FIGURE 2

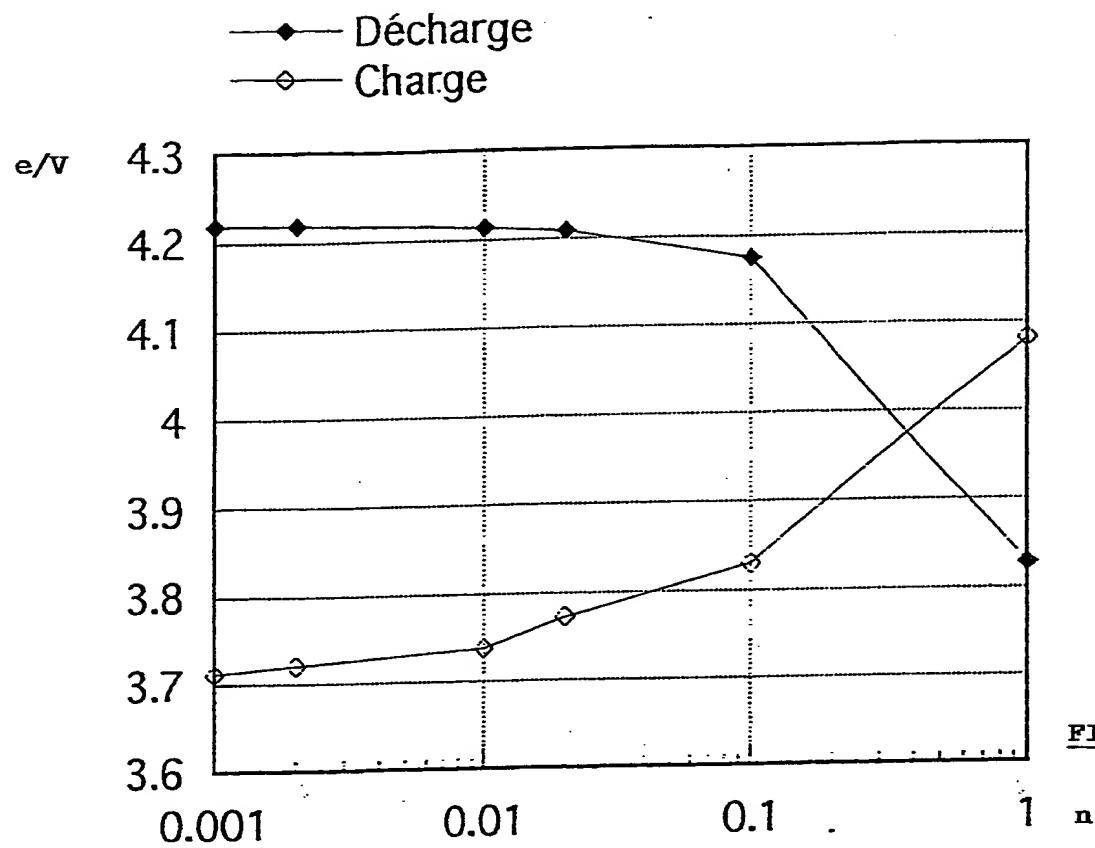


FIGURE 3

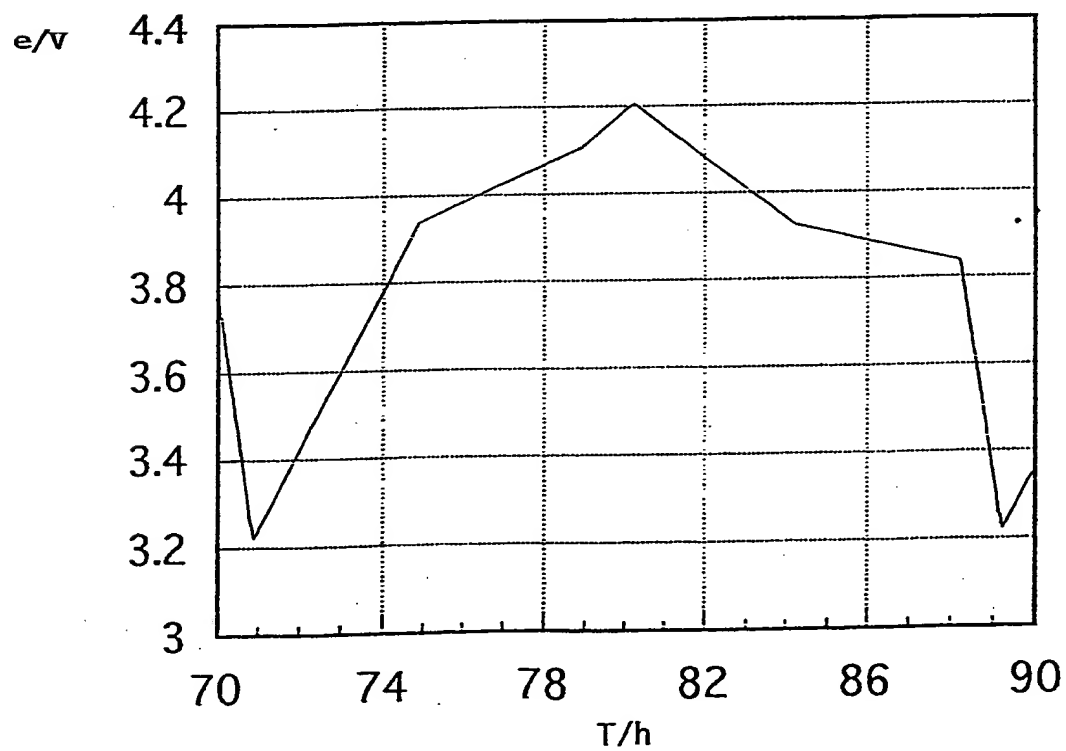
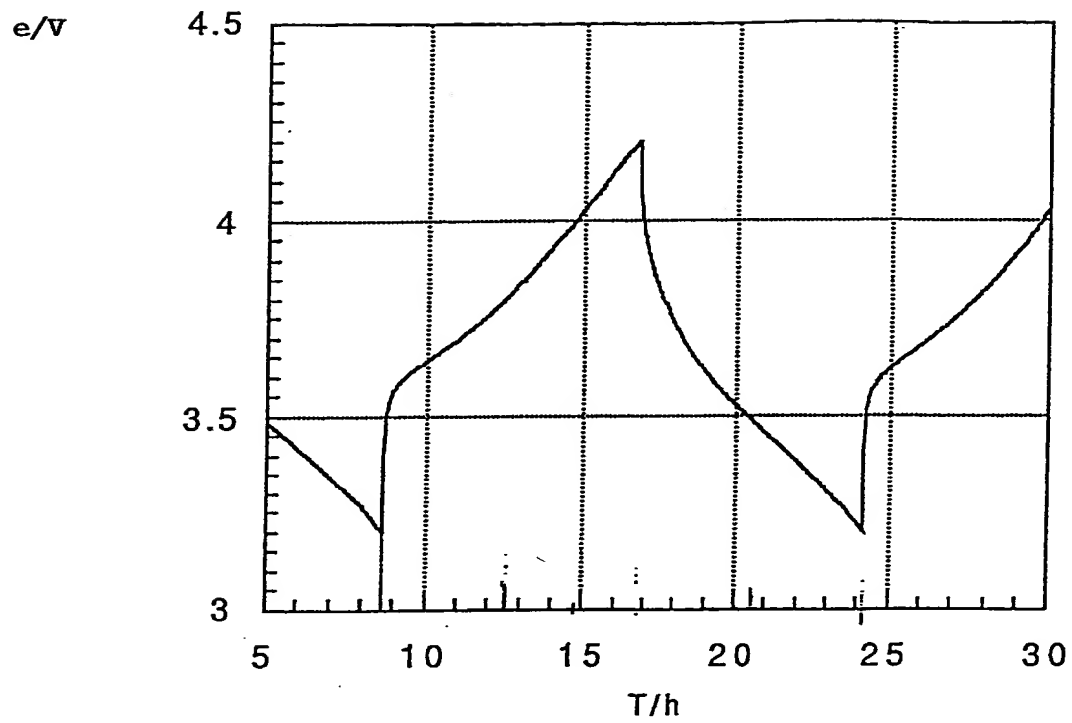
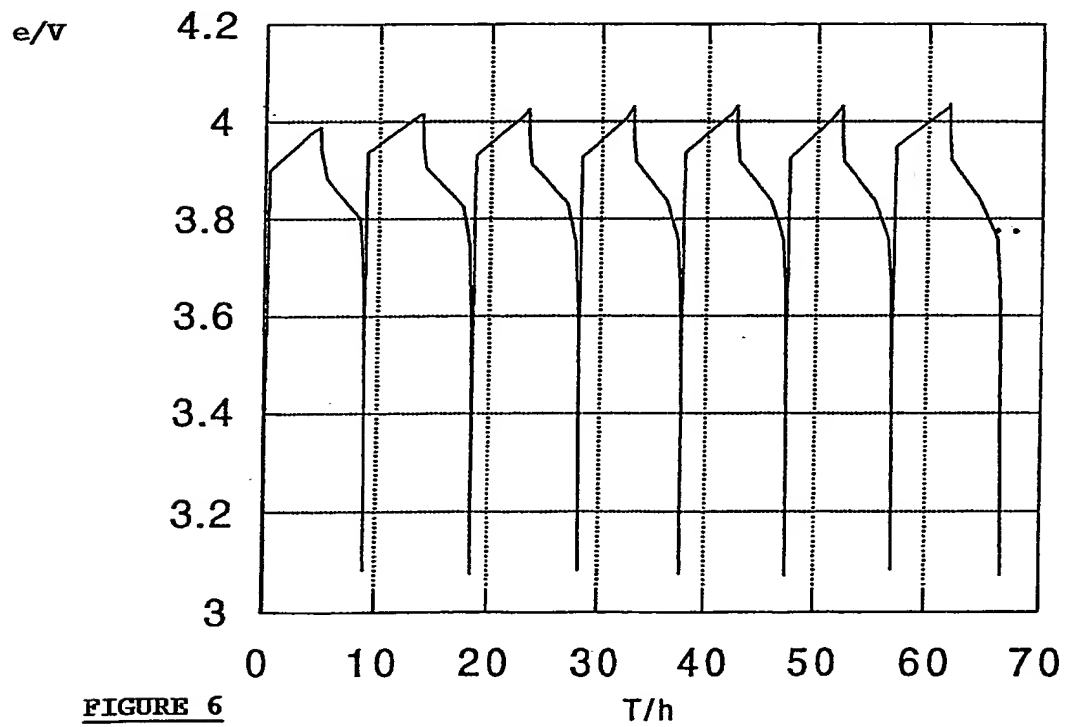
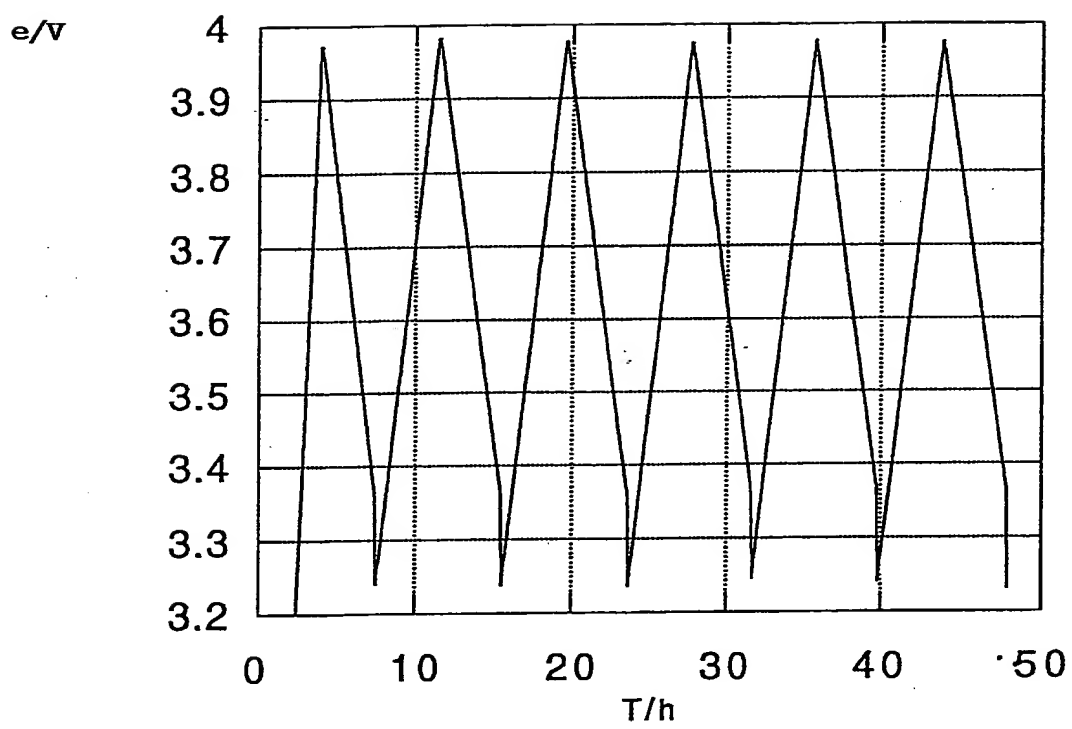


FIGURE 4

3/4

FIGURE 5FIGURE 6

**FIGURE 7**

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2704216

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 487773
FR 9304807

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 567 031 (BRIAN RILEY) * revendications 1-18 *	1-15
A	GB-A-2 087 858 (KOICHI MIZUSHIMA) * revendications 1-9 *	1-3,16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C01G H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 Janvier 1994		LIBBERECHT, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C13)